世界知的所有権機関国 際 事 務 局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6

PCT

B32B 27/18, C08G 63/66, 63/688, C08L 67/02, 101/00, G02B 5/22, F21V 9/04, C08K 5/45, 5/29

(11) 国際公開番号

WO97/38855

(43) 国際公開日

1997年10月23日(23.10.97

(21) 国際出願番号

PCT/JP97/01341

A1

(22) 国際出願日

1997年4月16日(16.04.97)

(30) 優先権データ

特願平8/122705 1996年4月18日(18.04.96) JP 特願平8/261354 1996年9月9日(09.09.96) JP 特願平8/261355 1996年9月9日(09.09.96) JP 特願平8/261356 1996年9月9日(09.09.96) JP 特願平9/39788 1997年2月6日(06.02.97) JP

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘紡株式会社(KANEBO, LIMITED)[JP/JP]

〒131 東京都墨田区墨田五丁目17番4号 Tokyo, (JP)

(72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)

八百健二(YAO, Kenji)[JP/JP]

〒534 大阪府大阪市都島区友渕町1丁目6番7-305号 Osaka, (JP)

小池眞弘(KOIKE, Masahiro)[JP/JP]

〒534 大阪府大阪市都島区友渕町2丁目12番21-204号

Osaka, (JP)

鈴木康子(SUZUKI, Yasuko)[JP/JP]

〒573 大阪府枚方市東香里元町31-38 Osaka, (JP)

桜井和朗(SAKURAI, Kazuo)[JP/JP]

〒670 兵庫県姫路市西新町117-7 Hyogo, (JP)

印藤 崎(INDO, Takashi)[JP/JP]

〒534 大阪府大阪市都島区友渕町1丁目6番2-401号 Osaka, (JP)

五十嵐光永(IGARASHI, Kouei)[JP/JP]

〒534 大阪府大阪市都島区友渕町1丁目6番4-101号 Osaka, (JP)

(81) 指定国 AU, CA, CN, JP, KR, NO, SG, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,

PT, SE). 添付公開書類

国際調査報告書

(54)Title: NEAR INFRARED RAY ABSORPTION FILM AND MULTI-LAYERED PANEL INCLUDING SAME

(54)発明の名称 近赤外線吸収フィルム及び当該フィルムを含む多層パネル

(57) Abstract

A film or panel excellent in near infrared ray absorption or near infrared ray shielding, high in visible ray permeability and excellent in tone of color. When a near infrared ray absorptive film or panel having an excellent tone of color is to be provided, a near infrared ray absorptive pigment, resin and a manufacturing method are selected in order to manufacture a film or panel while maintaining the pigment in a stable state. Further, a multi-layered film or a panel composed of multi-layered plates is formed in order to provide additional functions such as electromagnetic wave absorption when manufacturing a film or panel while maintaining the pigment in a stable state.



•



С

(57) 要約

近赤外線吸収性すなわち近赤外線遮閉性に優れ、可視光線透過性が高く、色調の優れた、フィルム又はパネルである。

色調の優れた近赤外線吸収性のフィルム又はパネルを提供するにおいて、色素を安定な状態に保ちながらフィルム或いはパネルを製造するために、近赤外線吸収性色素、樹脂および製造方法を選択する。さらに、色素を安定な状態に保ちながらフィルム或いはパネルを製造する為とともに、電磁波吸収作用などの他の作用を付加するために、多層フィルム又は多層板からなるパネルとする。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出版のペンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を間定するために使用されるコード

明細書

近赤外線吸収フィルム及び当該フィルムを含む多層パネル

技術分野

本発明はプラズマディスプレイなどの映像出力装置または照明器具などから発生される近赤外線を吸収する事で近赤外線の進入を遮断し、当該近赤外線領域の光を通信に仕様するリモコン・赤外線通信ポートの誤動作を防ぎ、ひいては、これらの遠隔操作機器で制御する機器の誤動作を防ぐ赤外線吸収フィルムに関する。更に詳しくは、透明導電体と組み合わせて、近赤外線吸収効果且つ電磁波遮閉効果を有する層からなる、多層フィルム又は多層板からなるパネルに関する。又、光学機器の受光素子や撮像素子に使用されているフォトダイオードや固体イメージセンサ(CCD)カメラの受光感度補正や色調補正等に用いる近赤外線カットフィルター、キャッシュカードやIDカード等の偽造防止に利用するフィルム或いはパネルに関する。ここで多層板とは、形態保持機能を有した通常は透明の板に、本願発明のフィルムを含め機能を有するフィルムを重層したものをいう。

背景技術

近赤外線吸収パネルとしては、ガラスに蒸着膜を施したフィルターや金属イオンを含んだリン酸塩ガラス製のフィルターが知られている。しかし前者は干渉を利用しているために、反射光の障害や視感度との不一致や製造コストが高いなどの問題が、後者は吸湿性や製造工程の煩雑さ等の問題がある。また、従来のガラス製フィルターは重くて割れやすく、曲げる等の加工が施し難い等の問題がある

これらの問題を解決するために、フィルターのプラスチック化を目的に近赤外域に特性吸収を有する多くの材料が提案されている。例えば、特開平6-214113号公報に記述されているように金属フタロシアニン化合物をメチルメタクリレートのモノマーに溶解させた後に重合させたパネルが知られている。また、フタロシアニン系の化合物やアントラキノン系、シアニン系の化合物を溶融した

樹脂中に混練した後に、押し出し成形した近赤外線吸収パネルも知られている。

しかし、これらのパネルの製造では高温での溶融押し出しや重合反応の行程を含むために、熱的に不安定であったり、化学反応によって分解・変性するような近赤外吸収材の使用が出来ず、従って、得られるパネルの近赤外吸収特性は十分では無い。さらに、ディスプレイ等のパネルに使用するためには、近赤外線吸収特性と同時に色調も重要である。色調を調整するためには、通常数種類の色素を混合することが必要である。近赤外域に特性吸収を有する色素の中には他の色素と混在すると特性が変化したり、化学反応等や誘電的相互作用によって近赤外線吸収能が変化するものがある。

発明の開示

本発明者らは、かかる従来技術の諸欠点に鑑み鋭意検討を重ねた結果、透明な高分子材料中に近赤外線吸収能を有する色素を分散させた吸収層を含む多層フィルム又は多層板からなる近赤外線吸収パネルが、これらの欠点を解消し得ることを見い出し、本発明を完成したものである。また、近赤外線吸収能を有する色素と高分子樹脂とを均一に混合した溶液からキャスト法やコーティング法等の選択した製法で製造する事により、更には、色素と高分子樹脂素材を選択する事により、本発明のフィルム又は多層板からなる近赤外線吸収パネルがこれらの欠点を解消し得ることを見い出し、本発明を完成したものである。その目的とするところは、近赤外線吸収能が高く、可視光線の透過率が高いフィルム、又は多層板からなるパネルを提供することにある。

上述の目的は、透明な高分子樹脂中に近赤外線吸収能を有する色素を分散させた吸収層を含む、近赤外線吸収能を有する単層或いは多層フィルム又は多層板パネルにより達成される。即ち、色素の中には、他の色素と混在すると特性が変化したり、化学反応等や誘電的相互作用を有するもの、熱安定性に欠けるものがあるが、それらの特性に応じた成型法で個々にフィルムを製造し、これらのフィルムを複数枚重ねて多層フィルム又は多層板とすることにより、目的に応じた近赤外線吸収範囲と可視光領域での色調を調整することができる。

以下本発明を詳しく説明する。

発明を実施するための最良の形態

本発明のフィルム又は該多層板パネルは透明な高分子樹脂中に近赤外線吸収能 を有する色素を分散させた吸収層を含む単層或いは多層フィルム又は多層板から なる近赤外線吸収パネルである。

本発明の近赤外線吸収パネルの透明な高分子樹脂中に近赤外線吸収能を有する色素を分散させた吸収層としては、近赤外線吸収能を有する色素と高分子樹脂と溶剤を均一に混合した溶液からキャスト法によって成膜されたフィルムや、近赤外線吸収能を有する色素と高分子樹脂と溶剤を均一に混合した溶液をポリエステルやポリカーボネイトなどの透明なフィルム上にコーティングして得たフィルムや、近赤外線吸収能を有する色素と高分子樹脂から溶融押し出し法によって成膜されたフィルム、近赤外線吸収能を有する色素とモノマーを均一に混合した混合物を重合または固化することにより作成されたフィルムあるいは、近赤外線吸収能を有する色素、金属酸化物、金属塩を透明プラスチックフィルムに蒸着することにより作成されたフィルムのいずれか、あるいはこれらの2種類以上を併用して用いることができる。即ち、多様な近赤外線吸色素の特性に応じた成型法でフィルムを製造し、これらのフィルムを複数枚重ねるか若しくは単独で使用する事により、目的に応じた近赤外線吸収範囲と可視光領域での色合いを調整することができる。

本発明の近赤外線吸収パネルの吸収層としてキャスト法やコーティング法によって成膜されたフィルムを用いる場合は、通常熱溶融押し出し法では200度以上で成膜するのに対し、150度以下のマイルドな乾燥条件で行えるので、使用する近赤外線吸収色素が熱分解することがなく、一般的な有機溶媒に対して均一分散さえすれば、耐熱性の低い色素でも使用できるため色素の選択幅が拡がるという有利点がある。

キャスト法やコーティング法で成膜を行う際、本色素のバインダーとして用いる透明な高分子樹脂としては、共重合ポリエステル、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、アモルファスポリオレフィン、ポリイソシアネート、ポリアリレート、トリアセチルセルロース等の公知の透明プラスチックを用いることができる。但し、特に50ミクロン以下の薄いフィルムで目的と

する近赤外線の吸収能を得るためには、本色素の種類によって異なるが、 $1\sim5$ wt% (樹脂の固形分に対して)の高濃度まで本色素を溶解する必要がある。この様な高濃度の安定な溶液を、通常使用されるバインダー用樹脂、例えばポリカーボネイトやアクリル樹脂等からは調製する事が出来ない。例え強制的に溶かし込むことが出来ても、色素の遍在、表面への色素の析出、溶液の凝固等の問題が起こり好ましくない。

この様に高濃度まで色素を溶解させる用途には、本出願と同一の出願人による特開平06-184288号公報、特開平06-049186号公報、特開平07-149881号公報、特開平08-100053号公報などに記載されているポリエステル樹脂は、本発明の色素を高濃度まで溶かすことができ好ましい。従って、本発明において、高濃度まで色素を溶解させる目的には、この樹脂を用いることが好適である。

上記の樹脂は、一般式 (4) から (9) で表される芳香族ジオールを少なくと 10mol%以上共重合したポリエステル樹脂である。

$$R_2$$
 R_4
 R_5
 R_4
 R_5
 R_4
 R_5

(R」は炭素数が2から4までのアルキレン基、R2、R3、R4、R5は水素 または炭素数が1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、 それぞれ同じでも異なっても良い。)

$$R_7$$
 R_9 OR_6 OR

(R。は炭素数が1から4までのアルキレン基、R、、R。、R。、R。及びR 」は水素または炭素数が1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基

PCT/JP97/01341

を表し、それぞれ同じでも異なっても良い。kはlから4の自然数である。)

$$R_{13}$$
 R_{15} R_{15} R_{16} R_{16} R_{16} R_{16} R_{16}

(R₁₂は炭素数が1から4までのアルキレン基、R₁₃、R₁₄、R₁₅及びR₁₆は水 素または炭素数が1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し 、それぞれ同じでも異なっても良い。)

$$(R_{19})$$
 (R_{20}) (R_{18}) (R_{19}) (R_{18}) (R_{18}) (R_{18}) (R_{18}) (R_{18})

 $(R_{17}$ 及び R_{18} は炭素数が1から4までのアルキレン基を表し、それぞれ同じでも異なっても良い。 R_{19} 及び R_{20} は水素または炭素数が1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、それぞれ同じでも異なっても良い。1及びmは1から8の自然数である。)

$$R_{22}$$
 R_{26} R_{24}
 $+OR_{21}$ $-OR_{21}$ $-OR$

 $(R_{21}$ は炭素数が1から4までのアルキレン基、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 及び R_{27} は水素または炭素数が1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、それぞれ同じでも異なっても良い。nは0から5の自然数である。)

 $(R_{28}$ は炭素数が1から4までのアルキレン基、 R_{29} 及び R_{30} は炭素数が1から10までのアルキル基を表し、それぞれ同じでも異なっても良い。 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{33} 及び R_{34} は水素または炭素数が1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基であり、それぞれ同じでも異なっても良い。)

本発明のポリエステル重合体に供する一般式(4)で表される化合物としては例えば、9、9ービスー [4ー(2ーヒドロキシエトキシ)フェニル]ーフルオレン、9、9ービスー [4ー(2ーヒドロキシエトキシ)ー3ーメチルフェニル]ーフルオレン、9、9ービスー [4ー(2ーヒドロキシエトキシ)ー3、5ージメチルフェニル]ーフルオレン、9、9ービスー [4ー(2ーヒドロキシエトキシ)ー3ーエチルフェニル]ーフルオレン、9、9ービスー [4ー(2ーヒドロキシエトキシ)ー3ーエチルフェニル]ーフルオレン、等が挙げられ、これらの中でも、9、9ービスー [4ー(2ーヒドロキシエトキシ)フェニル]ーフルオレンが光学特性、耐熱性、成形性のバランスが最も良く特に好ましい。本発明のポリエステル重合体に供する一般式(5)で表される化合物としては

例えば、1、1ービス [4ー(2ーヒドロキシエトキシ) フェニル] シクロヘキサン、1、1ービス [4ー(2ーヒドロキシエトキシ) ー3ーメチルフェニル] シクロヘキサン、1、1ービス [4ー(2ーヒドロキシエトキシ) ー3、5ージメチルフェニル] シクロヘキサン、1、1ービス [4ー(2ーヒドロキシエトキシ) ー3、5ージメチルフェニル] シクロヘキサン、1、1ービス [4ー(2ーヒドロキシエトキシ) ー3・エチルフェニル] シクロヘキサン、1・1ービス [4ー(2ーヒドロキシエトキシ) ー3、5ージエチルフェニル] シクロヘキサン、1・1ービス [4ー(2ーヒドロキシエトキシ) ー3・プロピルフェニル] シクロヘキサン、1・1ービス [4ー(2ーヒドロキシエトキシ) ー3、5ージベンジルフェニル] シクロヘキサン、及びこれらのシクロヘキサンの水素1~4個を炭素数1から7のアルキル基、アリール基、アラルキル基で置換したもの等が挙げられ、これら

の中でも、1, 1-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] シクロヘキサンが、好ましい。

本発明のポリエステル重合体に供する一般式(6)で表される化合物としては例えば、ビスー [4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル] ースルフォン、ビスー [4-(2-ヒドロキシエトキシ) -3-メチルフェニル] ースルフォン、ビスー [4-(2-ヒドロキシエトキシ) -3、5-ジメチルフェニル] ースルフォン、ビスー [4-(2-ヒドロキシエトキシ) -3・エチルフェニル] ースルフォン、ビスー [4-(2-ヒドロキシエトキシ) -3・5ージエチルフェニル] ースルフォン、ビスー [4-(2-ヒドロキシエトキシ) -3・プロピルフェニル] ースルフォン、ビスー [4-(2-ヒドロキシエトキシ) -3・5ージプロピルフェニル] ースルフォン、ビスー [4-(2-ヒドロキシエトキシ) -3・5ージプロピルフェニル] ースルフォン、ビスー [4-(2-ヒドロキシエトキシ) -3・イソプロピルフェニル] ースルフォン、等が挙げらる。

本発明のポリエステル重合体に供する一般式(7)で表される化合物としては例えば、トリシクロデカンジメチロール、トリシクロデカンジエチロール、トリシクロデカンジメチロール、ジメチルトリシクロデカンジメチロール、ジスチルトリシクロデカンジメチロール、ジスンジルトリシクロデカンジメチロール、テトラメチルトリシクロデカンジメチロール、ヘキサメチルトリシクロデカンジメチロール、オクタメチルトリシクロデカンジメチロール、等が挙げられ、これらの中でも、トリシクロデカンジメチロールが好ましい。

本発明のポリエステル重合体に供する一般式(8)で表されるジヒドロキシ化合物としては例えば、1, 1-ビス $\begin{bmatrix} 4-(2-$ ヒドロキシエトキシ)フェニル $\end{bmatrix} -1-$ フェニルエタン、1, 1-ビス $\begin{bmatrix} 4-(2-$ ヒドロキシエトキシ)-3 -メチルフェニル $\end{bmatrix} -1-$ フェニルエタン、1, 1-ビス $\begin{bmatrix} 4-(2-$ ヒドロキシエトキシ)-3 -3 - ジェトキシ)-3, 5-ジメチルフェニル $\end{bmatrix} -1-$ フェニルエタン、

1, 1-EZ [4-(2-EFD+DT+D) -3-T -1-D $-1-\text$

-(2-EFロキシエトキシ) -3、5-ジプロピルフェニル等、及びこれらの中心炭素に、炭素数1から7のアルキル基、アリール基、アラルキル基で置換し、且つ、側鎖のフェニル基の水素 $1 \sim 4$ 個を炭素数1から7のアルキル基、アリール基、アラルキル基で置換したもの等が挙げられ、これらの中でも、1、1-EZ[4-(2-EFロキシエトキシ)フェニル] -1-フェニルエタンが好ましい。

本発明のポリエステル重合体に供する一般式 (9) で表される化合物としては 例えば、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン、 2. 2-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] ブタン、 2, 2-ビ ス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]ペンタン、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-3-メチルブタン、2, 2-ビス[4]- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] ヘキサン、2, 2-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] -3-メチルペンタン、2,2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-3,3-ジメチルブタン、2,2-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル] ヘプタン、2, 2ービス [4-(2ーヒドロキシエトキシ)フェニル]ー3ーメチルヘキサン、2,2ービス[4 - (2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-4-メチルヘキサン、2,2-ビス 「4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-5-メチルヘキサン、2,2-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] -3, 3-ジメチルペンタン 、2, 2-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル]-3, 4-ジメチ ルペンタン、2, 2ービス [4ー (2ーヒドロキシエトキシ) フェニル] ー4, 4-ジメチルペンタン、2.2-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニ ル] - 3 - エチルペンタン、等が挙げられ、これらの中でも、2, 2 - ビス[4 - (2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-4-メチルペンタンが、適度に大き な枝分かれした側鎖を有しており、有機溶媒への溶解性の向上の効果が大きく、 耐熱性を損なうこともないので特に好ましい。また、2,2-ビス [4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-プロパンは、耐熱性、機械強度に優れ、有機 溶媒への溶解性も損なわないので特に好ましい。

上記のジオール化合物は単独で用いても良いし、必要に応じて 2 種類以上を組

み合わせて用い

本発明のポリエステル重合体に供するジカルボン酸としては、通常のポリエス テル樹脂に用いられるジカルボン酸が挙げられるが、例えば、テレフタル酸、イ ソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン 酸、1.4-ナフタレンジカルボン酸、1.2-ナフタレンジカルボン酸、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1.5-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフ タレンジカルボン酸、1,7-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジ カルボン酸、2, 7ーナフタレンジカルボン酸、2, 2'ービフェニルジカルボ ン酸、3、3′-ビフェニルジカルボン酸、4,4′ービフェニルジカルボン酸 等の芳香族ジカルボン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメ リン酸、スペリン酸、アゼライン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、メチル コハク酸、2.2-ジメチルコハク酸、2,3-ジメチルコハク酸、3-メチル グルタル酸、3.3-ジメチルグルタル酸等の脂肪族ジカルボン酸、1.4-シ クロヘキサンジカルボン酸、2.5-ジメチル-1,4-シクロヘキサンジカル ボン酸、2,3,5,6-テトラメチル-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸 等の脂環族ジカルボン酸等が挙げられる。高耐熱性が重要な場合には、2,6-ナフタレンジカルボン酸が、成形性が重要な場合にはテレフタル酸が特に好まし い。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、必要に応じて2種類以上併用して も良い。

本発明のポリエステル重合体は、例えばエステル交換法、直接重合法等の溶融 重合法、溶液重縮合法、界面重合法等の公知の方法から適宜の方法を選択して製 造できる。また、その際の重合触媒等の反応条件も従来通りで良く、公知の方法 を用いることができる。

本発明のポリエステル重合体を溶融重合法のエステル交換法で製造するには、一般式(4)から(9)で表される化合物群のうち、少なくとも1種類以上の化合物を共重合成分として使用するが、使用するジヒドロキシ化合物の合計が、ジオールの10モル%以上、95モル%以下が特に好ましい。10モル%以上であると、有機溶媒への溶解性がより向上する。95モル%以下であれば、溶融重合反応が十分に進行し、自由自在に分子量を調節してポリエステル重合体を重合す

ることができる。ただし95モル%より多くても、溶液重合法または界面重合法 で重合することによって、重合時間を短縮することができる。

本発明の樹脂と色素を溶解させる溶媒としては、沸点が実用的に好ましい例えば 150 度以下の有機溶剤ならば何れでも良い。この様な汎用的な溶剤としては、クロロフォルム、塩化メチレン、ジクロロメタン、ジクロロエタン等の脂肪族ハロゲン化合物、或いは、トルエン、キシレン、ヘキサン、メチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサン等の非ハロゲン系有機溶剤が使われる。

本発明の樹脂と色素を溶解させる方法としては、通常の撹拌基やニーダーが用いられる。また、高濃度の溶液を調製する場合は、バタフライミキサーやプラネタリーミキサーを用いれば良いが、無論これに限るものではない。

上記の方法得っれた溶液から本発明のフィルムを作る場合は、キャストかコーティング法が好ましい。キャスト法とは、ガラス板か鏡面仕上げをした金属板の上に、溶液を注ぎ一定の隙間を持った棒で溶液をその表面上に延ばした後、乾燥し、適当な方法でフィルムを当該表面より剝離し、完成品を得る方法を指す。無論、この方法を機械化した、いわゆるキャスト機を用いてフィルムを作成しても良い。

コーティング法とは、フィルム又はパネルの上に本発明の溶液を塗布、乾燥の後に、フィルム層を形成せしめる方法一般のこである。例えば透明または他の機能を付与したフィルムの上にコーティングする場合は、通常のコーティング機が使用できる。この機械は、分速数メートルから数十メートルの早さで動いているフィルム上に、T型ダイから一定速度で押し出した本発明の溶液を押し出し、次の乾燥ゾーンで溶媒を除去し、フィルムを巻き取る一連の工程を行うものである。

また、本発明の近赤外線吸収パネルの吸収層として、溶融押し出し法用いる場合は、フィルム成形が容易で安価に製造できる有利点がある。この場合は樹脂と色素をフィダーから1軸または2軸の混練機に投入し、所定の温度、通常は300℃近い温度で溶融混練し、T型ダイから押し出してフィルムを成型する方法が一般的であるが、無論これに限るものではない。

更に、本発明の近赤外線吸収パネルの吸収層として重合、固化により作成され

たフィルムを用いても良い。この場合には、モノマーとして、スチレンやブタジェン、イソプレン、メタアクリル酸メチル等の良く知られたビニル結合を有する 化合物を用いる事ができる。色素は予めこれらモノマー及び開始剤と混練して均 ーな溶液を作成し、ガラス板等でできた型に流し込み、温度を上げるか、又は紫 外線を照射することにより反応を開始する。

すなわち、本発明の近赤外線吸収パネルの吸収層としては、例えば耐熱性の低い色素を使用する場合にはキャスト法によって成膜したフィルムを用いれば良く、分散性の悪い色素を使用する場合には重合、固化により作成されたフィルムを用いれば良く、それ以外の色素を使用する場合には溶融押し出し法により成膜したフィルムを用いれば良い。これらのフィルムを貼り合わせることにより、いかなる色素をも使用することができ、互いのフィルム層の色素濃度を調整することにより、全体としての色調を自由に制御できる。

近赤外線吸収パネルに要求される特性として特に重要なものは、近赤外線、具体的には波長 850 n m から 1200 n m における光線の吸収性、可視領域、具体的には 400 n m から 800 n m における光線の透過性、および色調が挙げられる。

これらの特性の中でも近赤外線の吸収性が最重要であるが、用途によっては他の二つの特性が非常に重要になる。例えば、映像出力装置から発生される近赤外線を吸収し、当該近赤外線領域で作動するリモコンの誤動作を防ぐ近赤外線吸収パネルとして用いる場合には、可視領域における透過性はもちろんのこと、特にこの映像出力装置がカラー仕様である場合には、色調が非常に重要である。すなわち、全色における色差を極めて小さくする必要があり、具体的にはグレー又はブラウンの色調を有さなければならない。この場合には複数の色素を巧妙に配合する必要がある。

従来の方法では、透明高分子樹脂と近赤外吸収能のある色素を混練後、熱溶融押し成形したり、低分子中に色素を取り込み重合する方法により近赤外線吸収パネルを得ていたが、これらの方法では、色素としては熱分解しないものしか使用できず、選択幅が狭くなり、上述の特性を発現させることが極めて困難になる。

一方、本発明の近赤外線吸収パネルは、キャスト法及びコーテング法により成

膜したフィルムを使用でき、耐熱性の低い色素も使用できるため、色素の選択幅が広いという点で効果的である。

本発明の近赤外線吸収パネルの吸収層に用いる色素としては、近赤外領域に吸収を有する色素であるならばいずれでもよく、ポリメチン系色素 (シアニン色素)、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、ジチオール金属錯塩系、ナフトキノン、アントロキノン、トリフェニルメタン系、アミニウム (あるいはアルミニウム)系、ジインモニウム系などが用いられる。

この中でも一般式(1)で表される芳香族ジチオール系金属錯体

$$RD_4$$
 RD_3
 RD_2
 RD_2
 RD_3

(R」とR2は炭素数が1から4までのアルキレン基、アリール基、アラルキル基、フッ素、水素を示し、Mは4配位の遷移金属)と、一般式(2)又は(3)で表される芳香族ジインモニウム化合物

(R1からR8は炭素数が1から10までのアルキル基、Xは1価のアニオン) 又は

(R, からR, は炭素数が1から10までのアルキル基、Xは1価のアニオン) 及びフタロシアニン系の色素の3種類の内から少なくとも2種類以上を組み合わせることが本発明の1つの新規な特徴である。

上記の芳香族ジチオール系金属錯体とは、ニッケル ビス1、2ージフェニルー1、2ーエテエンジチオレート及びその二つの芳香環の水素を炭素数が1から4までのアルキレン基、アリール基、アラルキル基、フッ素等の基で置換した化合物であり、例えば、化学式(10)及び(11)で表される化合物を使用する事ができるが、無論これに限るものではない。

さらに、上述のイオン化化合物、例えば化学式(12)で表される化合物も使用する事ができるが、無論これに限るものではない。このような化合物の場合、本発明に使用されているカウンターイオンは化学式(12)に使用されているテトラブチルアンモニウムイオン以外の1価のカチオンであればどれでも良く、例えば文献〔機能性色素の開発と市場動向(シー・エム・シー出版)〕に記載されている様なカチオンであれば良い。

また金属のニッケルに替えて 4 価の遷移金属ならどれでも良く、例えば、チタン、バナジウム、ジルコニウム、クロム、モリブデン、ルテニウム、オスニウム、コバルト、白金、パラジウムなどである。

この色素は850から900ナノメータ(nm)までの吸収が強く、リモコン 等に使用される近赤外線の波長の光を遮断し、リモコン誤動作の防止に効果的で ある。この色素は、下に詳しく説明するいわゆる低放射ガラス、ITO、IXO タイプの電磁波吸収層と重ね合わせて多層パネルを形成したときに、より効果的に近赤外線の遮断をする。

一般式(2)又は(3)

 (R_1) から R_3 は炭素数が1から10までのアルキル基、Xは1価のアニオン) 又は

(R」からR。は炭素数が1から10までのアルキル基、Xは1価のアニオン)で表される芳香族ジインモニウム化合物とは、例えば、化学式 (13)から (17)で表される化合物を使用する事ができるが、無論これに限るものではない。1価のアニオンとして化学式の六フッ化アンチモン以外に、例えば、六フッ化リン、四フッ化ホウ素、過塩素酸イオンなどが好ましく用いられる。

$$N(C_4H_9)_2$$
 $N(C_4H_9)_2$
 $N(C_4H_9)_2$
 $N(C_4H_9)_2$

$$N(C_5H_{11})_2$$
 $N(C_5H_{11})_2$
 $N(C_5H_{11})_2$
 $N(C_5H_{11})_2$
 $N(C_5H_{11})_2$

$$N(C_4H_9)_2$$
 $+$
 $N(C_4H_9)_2$
 $N(C_4H_9)_2$
 $N(C_4H_9)_2$

$$N(C_4H_9)_2$$
 C_4H_9
 C_4H_9
 C_4H_9
 C_4H_9
 C_4H_9
 C_4H_9

$$N(C_4H_9)_2$$
 $V(C_4H_9)_2$
 $V(C_4H_9)_2$
 $V(C_4H_9)_2$
 $V(C_4H_9)_2$

この色素は1000mm前後の吸収が強く、リモコン等に使用される近赤外線の 波長の光以外に、将来使用が見込まれるコンピュター通信の波長の光をも遮断し 、この誤動作の防止に効果的である。この色素は、下に詳しく説明するメッシュ やエッチングタイプの電磁波吸収層と重ね合わせて多層パネルを形成したときに 、より効果的である。

上述の2種類の色素(芳香族ジチオール系金属錯体と芳香族ジインモニウム化合物)が特に効果的である。さらに、これらの色素が可視光線領域に吸収を有している場合には、色調補正用色素を用いて色調を調節する事も可能である。このような色調補正用色素としてはフタロシアニン系の色素が効果的である。本発明におけるフタロシアニン系色素としては、例えば、文献〔機能性色素の開発と市場動向(シーエムシー)〕に記載されている様な色素であればいずれでも良い。

上述の近赤外線吸収能のある芳香族ジインモニウム化合物系の色素は一般的に 熱に弱い。このため、溶融押し出しや重合、固化では熱分解を起こしてしまい、 近赤外線における吸収性が悪くなる。したがって、この色素を吸収層に使用する 場合には、キャスト法にてフィルム成膜することが特に好ましい。

本発明の近赤外線吸収パネルを作成するにあたり、予め成形した板又はフィルムを適当な方法にて張り合わせる必要がある。これには透明で接着力の高い高分子系接着剤が好ましく用いられる。この様な高分子系接着剤としては例えば2液

のエポキシ系の接着剤や、不飽和ポリエステル、ウレタン系の接着剤、フェノー ル樹脂系の接着剤、ビニル樹脂やアクリル酸系の接着剤が挙げられる。

本発明の近赤外線吸収パネルにおいて、多層フィルム又は多層板中、特定の機能を付与した層としては、上述した近赤外線吸収能を有する層のみを使用する場合もあるが、当該層以外に、電磁波吸収層、反射防止層、形状保持層等の他の特定の機能を付与した層を併用した多層フィルム又は多層板として使用するのが好ましい。電磁波吸収層は透明な導電性フィルムで通常はポリエステルフィルムやガラス板、アクリルやポリカーボネイトの板に金属、金属酸化物、金属塩等の薄膜を蒸着した材料が好ましく用いられる。導電性フィルムの面抵抗が低いほど、電磁波の吸収能は高いが、逆に蒸着層が厚くなり光線透過率は低下する。反射防止層は表面反射を防ぎ、光線透過率を上げると同時に「ギラツキ」を防止する。

本発明においては、ポリエステルフィルムやガラス板、アクリルやポリカーボネイトの板に蒸着処理した材料が、電磁波吸収層として好ましく用いられるが、無論これに限るものではない。スクリーン印刷等で導電性の塗料をメッシュ状に印刷したものを電磁波吸収層として共することも可能である。また、反射防止層を兼ねた単一の蒸着フィルムを用いる事も出来るが、この場合は該層が最外層となる。形状保持層の機能は、近赤外線吸能を有する層の機械強度が低く形状維持が困難な場合に、パネル全体の形状を維持することである。さらに、パネル全体の耐熱性や表面の対磨耗性を上げる機能もある。形状保持層に好ましく用いられる材料としては、透明な樹脂又はガラスであればいずれでも良く、通常、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステルが好ましく用いられる。特にポリカーボネイトは耐熱性の向上の観点より、ポリメチルメタクリレートは透明性と耐磨耗性の観点より好ましく用いられる。また、強度や耐熱性が求められる場合には、ガラスが好ましい。

上述した電磁波シールドの透明導電性層としては、ガラスに透明誘電体/金属 薄膜/透明誘電体の3層以上を蒸着したいわゆる熱線反射ガラスを用いることが できる。このガラスは、建築物の外装材や窓ガラス、自動車の窓ガラス、航空機 のガラスに広く使用されている。これに使用される透明誘電体としては、酸化チ タン、酸化ジルコニア、酸化ハフニウム、酸化ビスマス等が好ましく用いられる

。また、金属薄膜としては、金、白金、銀、銅、が好ましく用いられる。さらに、金属薄膜との替わりに、窒化チタン、窒化ジルコニア、窒化ハフニウムが好ましく用いられる。

電磁波シールドの透明導電性層としては、さらに、透明酸化導電皮膜をコーティングしたものも用いることができる。この様な酸化物としては、フッ素をドープした酸化錫、スズをドープした3酸化2インジウム、アルミニウムをドープした酸化亜鉛等が好ましく用いられる。

電磁波シールドの透明導電性層に上述した蒸着層を使用する場合は、それに対応した近赤外線吸収フィルムを使用する必要がある。例えば、熱線反射ガラスでは1200ナノメーターを越す液長での吸収があるため、色素はそれ以外の液長での吸収を受け持つことになる。無論、熱線反射ガラスの材質によって吸収特性が異なるため、色素の組み合わせや濃度を制御して相手に合わせる必要がある。これには、上述した本発明の色素の内、芳香族ジチオール系金属錯体、好ましくは、芳香族ジチオール系ニッケル錯体、最も好ましくは、ニッケル ビス1、2ージフェニルー1、2ーエテエンジチオレート、若しくは、ニッケル ビス1、2ージフェニルー1、2ーエテエンジチオレートのベンゼン環の水素をフッ素かメチル基に置き換えたものが使用される。さらに、色調を整えるためにフタロシアニン系の色素を添加しても良い。

上述の電磁波シールドの導電層に近赤外線反射特性がある場合、透明な高分子樹脂に対してジチオール金属錯体をa重量%、フタロシアニン系色素をb重量%、ジイモニウム系色素をc重量%、アミニウム系色素をd重量%、配合したとする。この場合本発明の色素が有効に作用する範囲は、 $0.1 \le a \le 5.0$ 、 $0.01 \le b \le 2.0$ 、 $0.1 \le c \le 3.0$ 、 $0.01 \le d \le 1.0$ 、好ましくは $0.5 \le a \le 2.5$ 、 $0.01 \le b \le 2.0$ 、 $0.2 \le c \le 1.0$ 0、 $0.1 \le d \le 0.5$ 0、0.50、 $0.81 \le a + b + c + d \le 6.0$ 0で配合することが好適である。それらをキャスト法、コーティング法、溶融押し出し法、モノマーに配合してからの重合法等で成膜する。a + b + c + d < 0.81で配合し、成膜した場合、可視光透過性は高いが、近赤外線吸収性が低く近赤外線遮断フィルターとしての効果がなく好ましくない。a + b + c + d > 6.00で配合し、成膜した

場合、近赤外線吸収性は高いが可視光透過性が低くなり光学フィルターとして使用することが出来ない。これらの事について実際に、好ましい例を実施例24で、好ましくない例を比較例1で以降提示した。

電磁波シールドの透明導電性層に上述した、メッシュタイプを用いる場合は、メッシュに近赤外の吸収が無いために、目的とする波長の吸収は全て色素で行わなくてはならない。また、電磁波シールドを兼ね備えない場合も同様である。この様な色素としては、芳香族ジインモニウム化合物と芳香族ジチオール系金属錯体の混合物が好ましく用いられる。芳香族ジチオール系金属錯体は上述した通り、芳香族ジチオール系ニッケル錯体、最も好ましくは、ニッケル ビス1、2ージフェニルー1、2ーエテエンジチオレート、若しくは、ニッケル ビス1、2ージフェニルー1、2ーエテエンジチオレートのベンゼン環の水素をフッ素かメチル基に置き換えたものが使用される。また、芳香族ジインモニウム化合物としては、カウンターアニオンが、6フッ化アンチモン若しくは、6フッ化砒素、パークロライド、4フッ化ホウ素が好ましい。さらに、色調を整えるためにフタロシアニン系の色素を添加しても良い。

電磁波シールドの導電層に近赤外線反射特性がない場合、透明な高分子樹脂に対して上記同様、ジチオール金属錯体をa重量%、フタロシアニン系色素をb重量%、ジイモニウム系色素をc重量%、アミニウム系色素をd重量%、配合したとする。本発明で好ましく使用する範囲は、 $0.1 \le a \le 3.0$ 、 $0.0.01 \le b \le 2.0$ 、 $0.1 \le c \le 5.0$ 、さらに好ましくは $0.5 \le a \le 2.0$ 、 $0.1 \le b \le 1.0$ 、 $1.0 \le c \le 3.0$ である。つまり $1.6 \le a + b + c \le 6.0$ で配合することが好適である。それらをキャスト法、コーティング法、溶融押し出し法、モノマーに配合してからの重合法等で成膜する。上記の範囲外、a + b + c < 1.6で配合し、成膜した場合、可視光透過性は高いが、近赤外線吸収性が低く近赤外線遮断フィルターとしての効果がなく好ましくない。a + b + c > 6.0で配合し、成膜した場合、近赤外線吸収性は高いが可視光透過性が低くなり光学フィルターとして使用することが出来ない。これらの事について実際に、好ましい例を実施例 2.5で、好ましくない例を比較例 3.5で以降提示した。

次に、本発明の実施形態を第1図にて具体的に説明する。

第1図の、1は反射防止層、2はポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等の透明樹脂、又はガラスからなる形状保持層、3は電磁波遮断層および近赤外線遮断層を兼ねた透明導電層であり、ポリエステルのフィルムに蒸着したものか、直接にガラスの上に蒸着したものである。4は耐熱性の悪い色素や分散性の悪い色素をコーティング法やキャスト法によって成膜された近赤外線吸収層、5は溶融押し出し法及びモノマーからの重合固化で作成された近赤外線吸収と形状保持を兼ね備えた層である。

この様に各性質を有する層からなる多層構造を構成し、以下に示す様な組み合わせが代表的な例として上げられるが、特にそれらに限定されるものでも無く、 近赤外線吸収層を必ず含む事以外は任意に組み合わせる事ができる。

第1図のAは、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ガラス等の形 状保持層2に、反射防止層1を貼り付け、もう一方の面に透明導電層3と、コー ティング法やキャスト法によって成膜された近赤外線吸収層4を積層して貼り付 けて積層した場合の、本発明の実施形態を示す。

第1図のBは、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ガラス等の形状保持層2の片面に反射防止層1を貼り付け、もう一方の面に透明導電層3と、コーティング法やキャスト法によって成膜された近赤外線吸収層4を積層して貼り付け、さらにポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ガラス等の形状保持層2を貼り付けて積層した場合の、本発明の実施形態を示す。

第1図のCは、反射防止層1と、透明導電層3と、溶融押し出し法及びモノマーからの重合固化で作成された近赤外線吸収と形状保持を兼ね備えたパネル5を 貼り付けて積層した場合の、本発明の実施形態を示す。

本発明の有効性と新規性は実施例にて具体的に説明する。

実施例における、近赤外線吸収性、可視領域透過率、および色調は次に示す方法によって評価した。

(1) 近赤外線吸収性:

分光光度計(日本分光社製 b e s t - 5 7 0)にて、実施例で製造したパネルについて波長 9 0 0 n m \sim 1 2 0 0 n m における光線透過率の平均値 T %を測定し、近赤外線遮断率(%) = 1 0 0 - T を求め、評価した。

(2)可視領域透過性:

(1) と同じ分光光度計にて、波長 4 5 0 n m ~ 7 0 0 n m における平均光線 透過率 T v %を測定し、これを可視光透過率とした。

実施例1

テレフタル酸ジメチル(DMT) 0. 4 mol、エチレングリコール(EG) 0. 88 mol、ビス 9, 9 - ビス - (4 - (2 - EFD + EFD)) フェニル)フルオレン(BPEF) 0. 28 molを原料として通常の溶融重合でフルオレン系共重合ポリエステル(DMT: BPEF=3:7 mol)を得た。そのフルオレン系共重合ポリエステルは極限粘度 $[\eta] = 0$. 42、分子量Mw = 4500、ガラス転移温度Tg = 140度であった。

ニッケル, ビス1, 2-ジフェニル-1, 2-エテンジチオレートを既知の合成法 (Harry B. Gray, et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 88, p. 43-50, p4870-4875, 1966) で得た後、99%以上に再結晶により精製した。

得られたフルオレン系共重合ポリエステル及び、それに対して 0. 0 3 8 重量 %のニッケル、ビス 1, 2 - ジフェニルー 1, 2 - エテンジチオレート、 0. 0 0 5 重量%のフタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー 8 0 1 K)、 0. 0 0 5 重量%のフタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー 8 0 2 K)を塩化メチレンに分散、溶解し、キャスト法によって製膜した厚さ 1 5 0 μ mのフィルムを得た。

実施例2

実施例1で得られたフィルムを、厚さ1mmのポリメチルメタクリレート基板でエポキシ系接着剤を用いて両面から挟み込み、更にその片面に近赤外線吸収能を兼ねた電磁波吸収能のある銀錯体〔ITO/銀+白金/ITO、これはITO(インジウム錫酸化物)の間に銀+白金を挟んだ構成を示す。〕を透明ポリエステル上に蒸着して得た厚さ100μmのフィルムを貼りつけ、第1図のAの形態の近赤外線吸収パネルを作製し、特性を評価した。このパネルの分光スペクトルを第2図に示す。このパネルの近赤外線遮閉率は97%、可視光透過率は70%であり、良好であった。

実施例3

キャスト用のポリマーをトリアセチルセルロース(ダイセル化学製LT-35)を使用した以外は実施例1と同様にして第1図のAの形態の近赤外線吸収パネルを作製し、特性を評価した。このパネルの近赤外線遮閉率は97%、可視光透過率は70%であり、良好であった。

実施例 4

ニッケル、ビス1、2-ジフェニルー1、2-エテンジチオレート0.005 重量%とフタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー801K)0. 001重量%とフタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー802K)0.001重量%をポリメチルメタクリレートに分散し、溶融押し出し法により厚さ2mmのフィルムを得た。

得られたフィルムと、銀錯体(ITO/銀+白金/ITO)を透明ポリエステル上に蒸着して得た近赤外線吸収能を兼ねた電磁波吸収能のあるフィルム(厚さ $IOO\mu m$)を、互いの片面に貼り合わせ、第I図のIOOの形態の近赤外線吸収パネルを作製し、特性を評価した。このパネルの近赤外線遮閉率はIOO0、可視光透過率はIOO1、良好であった。

実施例5

ニッケル、ビス1、2-ジフェニルー1、2-エテンジチオレート0、005 重量%と化式16のアミニウム系色素0、02重量%とフタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー801K)0、01重量%とフタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー802K)0、01重量%をポリメチルメタ クリレートに分散し、溶融押し出し法により厚さ2mmのフィルムを得た。

得られたフィルムと、銀錯体(ITO/銀+白金/ITO)を透明ポリエステル上に蒸着して得た電磁波吸収効果のあるフィルム(厚さ $100\mu m$)とを、形状保持層に貼り付け、第 1 図の A の形態の近赤外線吸収パネルを作製し、特性を評価した。このパネルの近赤外線遮閉率は 97%、可視光透過率は 64%であり、良好であった。

実施例6

化学式(13)のジインモニウム系色素0.005重量%とフタロシアニン系

色素(日本触媒社製イーエクスカラー803K) 0. 001重量%とをポリメチルメタクリレートに分散し、溶融押し出し法により厚さ2mmのフィルムを得た

得られたフィルムと、銀錯体(金+銀/ITO、これはITOと銀+白金の構成を示す。)を透明ポリエステルフィルム上に蒸着して得た電磁波遮閉効果のあるフィルム(厚さ100 μ m)とを、形状保持層に貼りつけ、第1図のCの形態の近赤外線吸収パネルを作製し、特性を評価した。このパネルの近赤外線遮閉率は97%、可視光透過率は65%であり、良好であった。

実施例7

実施例1で得られたフルオレン系ポリエステル共重合体に対して化学式(13)のジインモニウム系化合物色素を0.1重量%、ニッケル、ビス1.2ージフェニルー1.2ーエテンジチオレートを0.05重量%、フタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー803 K)を0.03重量%をクロロホルムに混合し常温で乾燥した後、70 度で乾燥させて厚さ150 μ mのフィルムを得た

ポリエステルフィルム上に銀錯体(金+銀/ITO)を蒸着して得た電磁波遮閉効果のある厚さ 200μ mのフィルムと、「ギラツキ」防止膜および反射防止膜と、得られた近赤外線吸収フィルムを厚さ 3 mmのアクリル板に貼り付け、第 1 図のAの形態の近赤外吸収パネルを作製し、特性を評価した。この近赤外線吸収パネルの分光スペクトルを第 3 図に示す。このパネルの近赤外線遮閉率は 9 5%、可視光透過率は 6 0%であり、良好であった。

実施例 8

実施例1で得られたフルオレン系ポリエステル共重合体に対して化学式(13)のジインモニウム系化合物色素を0.1重量%、ニッケル、ビス1、2ージフェニルー1、2ーエテンジチオレートを0.05重量%、フタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー803K)を0.05重量%使用した以外は実施例7と同様にして近赤外線吸収パネルを作製し、特性を評価した。このパネルの近赤外線遮閉率は95%、可視光透過率は62%であり、良好であった。

実施例 9

実施例1で得られたフルオレン系ポリエステル共重合体に対して化学式(13)のジインモニウム系化合物色素を0.15重量%、ニッケル、ビス1、2ージフェニル-1、2ーエテンジチオレートを0.05重量%とフタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー803K)を0.03重量%使用した以外は実施例7と同様にして近赤外線吸収パネルを作製し、特性を評価した。このパネルの近赤外線遮閉率は97%、可視透過率は60%であり、良好であった。

実施例10

実施例1で得られたフルオレン系ポリエステル共重合体に対して化学式(13)のジインモニウム系化合物色素を0.15重量%、フタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー803K)を0.05重量%使用した以外は実施例7と同様にして近赤外線吸収パネルを作製し、特性を評価した。このパネルの近赤外線遮閉率は97%、可視透過率は60%であり、良好であった。

実施例11

トリアセチルセルロースに対して化学式(13)のジインモニウム系化合物色素を0.1重量%、ニッケル、ビス1、2-ジフェニルー1、2-エテンジチオレートを0.05重量%とフタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー803K)を0.03重量%使用した以外は実施例7と同様にして近赤外線吸収パネルを作製し、特性を評価した。このパネルの近赤外線遮閉率は97%、可視透過率は63%であり、良好であった。

実施例12

トリアセチルセルロースに対して化学式(13)のジインモニウム系化合物色素を0.1重量%、ニッケル、ビス1、2-ジフェニルー1、2-エテンジチオレートを0.05重量%とフタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー803K)を0.05重量%使用した以外は実施例7と同様にして近赤外線吸収パネルを作製し、特性を評価した。このパネルの近赤外線遮閉率は97%、可視透過率は60%であり、良好であった。

実施例13

トリアセチルセルロースに対して化学式(13)のジインモニウム**系化**合物色素を0.15重量%、ニッケル、ビス1、2-ジフェニル-1、2-エテンジチ

オレートを 0. 05 重量%とフタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー 8 0 3 K)を 0. 03 重量%使用した以外は実施例7と同様にして近赤外線吸収パネルを作製し、特性を評価した。このパネルの近赤外線遮閉率は 9 7%、可視透過率は 6 3%であり、良好であった。

実施例14

トリアセチルセルロースに対して化学式13のジインモニウム系化合物色素を0.15重量%、フタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー803K)を0.05重量%使用した以外は実施例7と同様にして近赤外線吸収パネルを作製し、特性を評価した。このパネルの近赤外線遮閉率は95%、可視光透過率は60%であり、良好であった。

実施例15

実施例1で得られたフルオレン系ポリエステル共重合体に対して化学式(13)のジインモニウム系色素を0.225重量%、ニッケル、ビス1、2ージフェニルー1、2ーエテンジチオレートを0.075重量%、フタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー803K)0.045重量%を分散させ、易接着性ポリエステルフィルム(ダイアホイル社製)上にコーティングし、乾燥した後、厚さ50μmのフィルムを得た。

得られた厚さ50μmのフィルムと、ポリエステルフィルム上に銀錯体〔IDIXO(出光興産製)/銀/IDIXO、これはIDIXOの間に銀を挟んだ状態を示す〕を蒸着した電磁波遮閉フィルム(厚さ50μm)と、反射防止フィルムと、形状保持基板である厚さ3mmのガラス基板を準備した。次に、形状保持基板の両面に電磁波遮閉フィルムを電極取りができるように貼り付け、その一方に得られた近赤外吸収フィルムを貼り付け、最後に両面に反射防止フィルムを貼り付けた。こうして得た第1図のAの形態をとる近赤外線吸収電磁波遮閉パネルの特性を評価した。この近赤外線吸収電磁波遮閉パネルの分光スペクトルを第4図に示す。このパネルの近赤外線遮閉率は97%、可視光透過率は60%であり、良好であった。

実施例16

形状保持基板として厚さ3mmのポリメチルメタクリレート板を使用した以外

は実施例15と同様にして近赤外線吸収電磁波遮閉パネルを得た。このパネルの 近赤外線遮閉率は97%、可視光透過率は60%であり、良好であった。

実施例17

形状保持基板として厚さ3mmのポリカーボネート板を使用した以外は実施例 15と同様にして近赤外線吸収電磁波遮閉パネルを得た、このパネルの近赤外線 遮閉率は97%、可視透過率は60%であり、良好であった。

実施例18

実施例1で得られたフルオレン系ポリエステル共重合体に対してニッケル、ビス1、2-ジフェニル-1、2-エテンジチオレート0.2重量%とフタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー803K)0.08重量%使用した以外は実施例15と同様にして近赤外線吸収電磁波遮閉パネルを作製し、特性を評価した。このパネルの近赤外線遮閉率は97%、可視光透過率は60%であり、良好であった。

実施例 19

近赤外線吸収フィルムの透明高分子樹脂としてブチラール樹脂(日本電化工業 社製デンカブチラール6000E)、樹脂、色素分散用溶媒としてメチルエチル ケトンを用いた以外は実施例14と同様にして近赤外線吸収電磁波遮閉パネルを 得た。このパネルの近赤外線遮閉率は97%、可視光透過率は60%であり、良 好であった。

実施例20

実施例1で得られたフルオレン系ポリエステル共重合体に化学式(139のジインモニウム系色素を0.45重量%、ニッケル、ビス1、2ージフェニルー1、2ーエテンジチオレート0.12重量%と、フタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー803K)0.06重量%を分散させ、易接着性ポリエステルフィルム(東洋紡社製A4100)を基材としてコーティングし、乾燥した後、コート厚さ50μmの近赤外線吸収フィルターを得た。この近赤外線吸収フィルターの分光特性を第5図に示す。このパネルの近赤外線遮閉率は97%、可視光透過率は60%であり、良好であった。

実施例21

樹脂としてトリアセチルセルロース、溶媒としてメチレンクロライド/メタノールの重量比9/1溶液を使用した以外は実施例20と同様にして近赤外線吸収フィルターを得た。このパネルの近赤外線遮閉率は97%、可視光透過率は60%であり、良好であった。

実施例22

実施例1で得られたフルオレン系ポリエステル共重合体に対して化学式(13)のジインモニウム系色素をポリマーに対して0.40重量%、ニッケル、ビス1,2ージフェニルー1,2ーエテンジチオレート0.10重量%、フタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー803K)0.05重量%を使用した以外は実施例20と同様にして近赤外線吸収フィルターを得た。このパネルの近赤外線遮閉率は97%、可視光透過率は60%であり、良好であった。

実施例 2 3

実施例1で得られたフルオレン系ポリエステル共重合体に対して化学式(13)のジインモニウム系色素を0.50重量%、ニッケル、ビス1,2ージフェニルー1,2ーエテンジチオレート0.15重量%、フタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー803K)0.08重量%とを使用した以外は実施例20と同様にして近赤外線吸収フィルターを得た。このパネルの近赤外線遮閉率は97%、可視光透過率は60%であり、良好であった。

実施例24

実施例1で得られたフルオレン系ポリエステル共重合体に対してニッケル、ビス1、2-ジフェニル-1、2-エテンジチオレート0.6重量%、フタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー801K)を0.1重量%、フタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー803K)を0.1重量%配合し、塩化メチレンに分散した後、その溶液を易接着ポリエステルフィルム(東洋紡製A4100、厚さ0.125mm)上にコーティングした後、120度で乾燥させて厚さ0.01mmの近赤外線吸収層をもつフィルムを得た。

得られた近赤外線吸収フィルムと近赤外線反射層を有する透明導電性ガラス(酸化亜鉛/銀/酸化亜鉛/銀/酸化亜鉛で1層あたりの銀膜厚:130オングストローム)を貼り合わせて第1図のBの形態をとる近赤外線遮断パネルが得られ

た。その近赤外線遮断パネルの分光透過スペクトルを第6図に示す。このパネルの近赤外線遮閉率は97%、可視光透過率は63%であり、良好であった。

実施例 2 5

実施例1の方法で得られたフルオレン系共重合ポリエステルに対してニッケル、ビス1、2-ジフェニルー1、2-エテンジチオレートをポリマーに対して1.0重量%、フタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー801K)を0.2重量%、フタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー803K)を0.3重量%、化学式(13)で表されるジインモニウム系色素を2.3 重量%配合し、塩化メチレンに分散した後、その溶液を易接着ポリエステルフィルム(東洋紡製A4100、厚さ0.125mm)上にコーティングした後、120度で乾燥させて厚さ0.01mmの近赤外線吸収層をもつフィルムを得た。

得られた近赤外線吸収フィルムと近赤外線反射層を有する透明導電性フィルム (出光興産製IDIXO)を形状保持層である厚さ3mmのアクリルに貼り合わせて第1図のAの形態をとる近赤外線遮断パネルが得られた。その近赤外線吸収パネルの分光スペクトルを第7図に示す。このパネルの近赤外線遮閉率は97%、可視光透過率は60%であり、良好であった。

比較例1

実施例1の方法で得られたフルオレン系共重合ポリエステルに対して、実施例1の方法で得られたニッケル、ビス1、2ージフェニルー1、2ーエテンジチオレートをポリマーに対して5.5重量%、フタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー803K)を1.5重量%、塩化メチレンに分散した後、その溶液を易接着ポリエステルフィルム(東洋紡製A4100、厚さ0.125mm)上にコーティングした後、120度で乾燥させて厚さ0.01mmの近赤外線吸収層をもつフィルムを得た。その分光スペクトルを第8図のGに示す。このパネルの近赤外線遮閉率は98%と高いが、可視光透過率は25%と低く、劣るものである。

比較例2

実施例1の方法で得られたフルオレン系共重合ポリエステルに対して、実施例1の方法で得られたニッケル、ビス1、2-ジフェニル-1、2-エテンジチオ

レートをポリマーに対して 0.05重量%、フタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー 801K)を 0.01重量%フタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー 803K)を 0.01重量%、塩化メチレンに分散した後、その溶液を易接着ポリエステルフィルム(東洋紡製 A4100、厚さ 0.1 25 mm)上にコーティングした後、120度で乾燥させて厚さ 0.01 mmの近赤外線吸収層をもつフィルムを得た。その分光スペクトルを第8図のHに示す。このパネルの可視光透過率は85%と高いが、近赤外線遮閉率は55%と低く、劣るものである。

比較例3

実施例1の方法で得られたフルオレン系共重合ポリエステルに対して、実施例1の方法で得られたニッケル、ビス1、2-ジフェニル-1、2-エテンジチオレートをポリマーに対して2、0重量%、フタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー803K)を1、5重量%、化学式(13)のジインモニウム系色素を4、0重量%を配合し塩化メチレンに分散した後、その溶液を易接着ポリエステルフィルム(東洋紡製A4100、厚さ0、125mm)上にコーティングした後、120度で乾燥させて厚さ0、01mmの近赤外線吸収層をもつフィルムを得た。その分光透過スペクトルを第8図の1に示す。このパネルの近赤外線遮閉率は98%と高いが、可視光透過率は40%と低く、劣るものである。

比較例 4

実施例1の方法で得られたフルオレン系共重合ポリエステルに対して、実施例1の方法で得られたニッケル、ビス1、2ージフェニルー1、2ーエテンジチオレートをポリマーに対して0.05重量%、フタロシアニン系色素(日本触媒社製イーエクスカラー803K)を0.01重量%、化学式(13)のジインモニウム系色素を0.05重量%を配合し塩化メチレンに分散した後、その溶液を易接着ポリエステルフィルム(東洋紡製A4100、厚さ0.125mm)上にコーティングした後、120度で乾燥させて厚さ0.01mmの近赤外線吸収層をもつフィルムを得た。その分光透過スペクトルを第8図のJに示す。このパネルの可視光透過率は82%と高いが、近赤外線遮閉率は70%と低く、劣るものである。以上の結果をまとめて表1に示す。

表1

実施例	近赤外線吸収	可視光 透過率(%)	近赤外線 遮断率(%)
	フィルムの製法	70	97
	キャスト	70	97
	キャスト 溶融押し出し	65	97
) 	容融押し出し	64	97
	容融押し出し	65	97
7		60	95
8	t	62	95
9		60	
10		60	97
11	キャスト	63	97
12		60	97
13	キャスト	63	97
14	キャスト	60	95
15	コーティング	60	97
16	コーティング	60	97
17	コーティング	60	
18	コーティング	60	
19	コーティング	60	
20	コーティング	60	
21	コーティング	60	
22	コーティング	60	1
23		6	
24		6.	
25		1 6	0 97
比較例			-1 -00
	コーティング		5 98
	2 コーティング	8	
	3 コーティング	4	
	4 コーティング	8	2 70

産業上の利用可能性

以上詳述したように、本発明によれば、透明な高分子樹脂中に近赤外線吸収能を有する色素を分散させた吸収層を含む、単層或いは多層の近赤外線吸収フィルム又は多層板からなる近赤外線吸収パネルを得ることにより、プラズマディスプレイなどの映像出力装置または照明器具などから発生される近赤外線を吸収する

事で近赤外線の進入を遮断し、当該近赤外線領域の光を通信に仕様するリモコン /赤外線通信ポートの誤動作を防ぎ、ひいては、これらの遠隔操作機器で制御す る機器の誤動作を防ぐ事ができ、又キャッシュカード、IDカード等の偽造防止 に利用することもできるのである。

図面の簡単な説明

第1図は、近赤外線吸収フィルム又はパネルの構成の一例を示す図であり、第2図は、実施例2の分光スペクトルを示す図であり、第3図は、実施例7の分光スペクトルを示す図であり、第4図は、実施例15の分光スペクトルを示す図であり、第6図は実施例25の分光スペクトルを示す図であり、第6図は実施例24の分光スペクトルを示す図であり、第7図は、実施例25の分光スペクトルを示す図であり、第8図は、比較例1から4の分光スペクトルを示す図である。

請求の範囲

- 1. 透明な高分子樹脂中に近赤外線吸収能を有する色素を分散させた吸収層を含む、多層近赤外線吸収フィルム又は多層板からなる近赤外線吸収パネル。
- 2. 近赤外線吸収能を有する色素と高分子樹脂と溶剤を均一に混合した溶液からキャスト法、又はコーティング法、又は当該色素と高分子樹脂の混練物の溶融押し出し法、又は近赤外線吸収能を有する色素とモノマーを均一に混合した混合物を重合または固化する重合法の、何れかによって成膜された近赤外線吸収フィルム。
- 3. 吸収層が、近赤外線吸収能を有する色素、金属、金属酸化物、金属塩を蒸着することにより作成された透明プラスチックフィルムである、請求項1記載の 多層近赤外線吸収フィルム、又は多層板からなる近赤外線吸収パネル。
- 4. 吸収層が、請求項2及び3に記載のフィルムから選ばれる少くとも1種以上を複数層重ね合わせたものである、請求項1記載の多層近赤外線吸収フィルム 又は多層板からなる近赤外線吸収パネル。
- 5. 近赤外線吸収能を有する請求項2記載のフィルムと、電磁波吸収層、反射防止層、形状保持層、紫外線吸収層のうちの少なくとも1層を有する、請求項1、又は3、又は4記載の、多層近赤外線吸収フィルム又は多層板からなる近赤外線吸収パネル。
- 6. 熱輻射を反射する低放射ガラスと請求項1記載の近赤外線吸収フィルムを ラミネートしたときの光線透過率が、可視光線領域55%以上で、近赤外線領域 でが5%以下であることを特徴とする、請求項1、又は3、又は4、又は5記載 の、多層近赤外線吸収フィルム又は多層板からなる近赤外線吸収パネル。
- 7. 近赤外線吸収能を有する色素が、フタロシアニン系金属錯体と一般式(1)で表される芳香族ジチオール系金属錯体と、一般式(2)又は(3)で表される芳香族ジインモニウム化合物の少なくとも1種類以上の混合物であることを特徴とする、近赤外線吸収フィルム。

(RD, とRD, は炭素数が1から4までのアルキレン基、アリール基、アラルキル基、フッ素、水素を示し、Mは4配位の遷移金属)

 $(RD_s m SRD_{ls} t$ は炭素数が lm S1 0 までのアルキル基。 X は l 価或いは l 価のアニオンであり、イオン化化合物の中和を目的としたカウンターイオン。)

(RD。からRD」。は炭素数が1から10までのアルキル基。Xは1価或いは2

価のアニオンであり、イオンの中和を目的としたカウンターイオン。)

8. 請求項7記載の近赤外線吸収能を有する色素と、高分子樹脂と、溶剤を、 均一に混合するにおいて、一般式(4)から(9)に表される芳香族ジオール樹脂のうち選択される1種以上を少なくとも10mol%以上共重合したポリエステル樹脂であることを特徴とする近赤外線吸収フィルム。

$$R_{1}$$
 R_{2}
 R_{4}
 R_{5}
 R_{4}
 R_{5}
 R_{4}
 R_{5}

 $(R_1 \text{ は炭素数が 2 から 4 までのアルキレン基、} R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 \text{ は水素 または炭素数が 1 から 7 までのアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、 それぞれ同じでも異なっても良い。)$

$$R_7$$
 R_9 OR_6-OH R_8 R_{10} (5)

(R。は炭素数が1から4までのアルキレン基、R、、R。、R。、R。及びR は水素または炭素数が1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基 を表し、それぞれ同じでも異なっても良い。kは1から4の自然数である。)

$$R_{12}$$
 R_{15} R_{15} R_{16} R_{16} R_{16} R_{16}

(R₁₂は炭素数が1から4までのアルキレン基、R₁₃、R₁₄、R₁₅及びR₁₆は水 素または炭素数が1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し 、それぞれ同じでも異なっても良い。)

$$(R_{19})$$
 (R_{20}) (R_{18}) (R_{19}) (R_{18}) (R_{18}) (R_{18})

 $(R_{17}$ 及び R_{18} は炭素数が1から4までのアルキレン基を表し、それぞれ同じでも異なっても良い。 R_{18} 及び R_{20} は水素または炭素数が1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、それぞれ同じでも異なっても良い。1及びmは1から8の自然数である。)

$$R_{22}$$
 R_{26} R_{24}
 $+OR_{21}$ $-O-R_{21}OH$
 R_{23} R_{25}
 $(R_{27})n$

 $(R_{21}$ は炭素数が1から4までのアルキレン基、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 及び R_{27} は水素または炭素数が1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基を表し、それぞれ同じでも異なっても良い。nは0から5の自然数である。)

$$R_{31}$$
 R_{29} R_{33} R_{32} R_{30} R_{34} R_{32} R_{30} R_{34} R_{34}

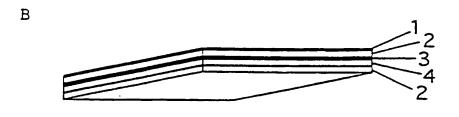
(R2gは炭素数が1から4までのアルキレン基、R2g及びR3gは炭素数が1から

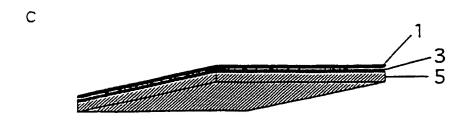
10までのアルキル基を表し、それぞれ同じでも異なっても良い。 R_{33} 、 R_{33} 及び R_{34} は水素または炭素数が1から7までのアルキル基、アリール基、アラルキル基であり、それぞれ同じでも異なっても良い。)

- 9. 請求項7、又は8記載のフィルムが請求項2記載の重合法によって製造される近赤外線吸収フィルム。
- 10. 請求項7、又は8、又は9記載のフィルムを含む請求項1、又は請求項3から6記載の選ばれた1つの、多層近赤外線吸収フィルム又は多層板からなる近赤外線吸収パネル。

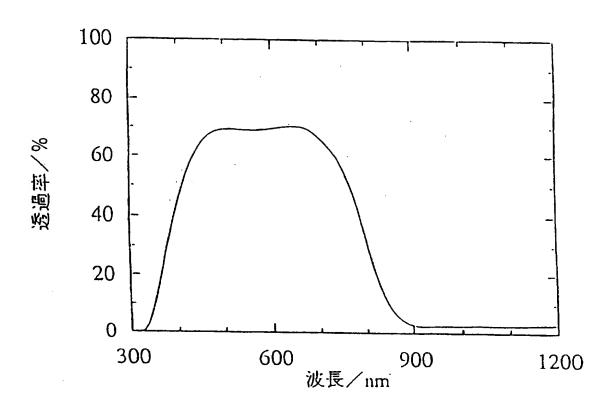
第1図



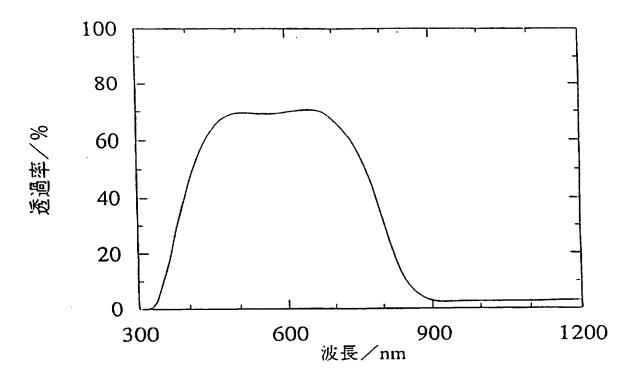




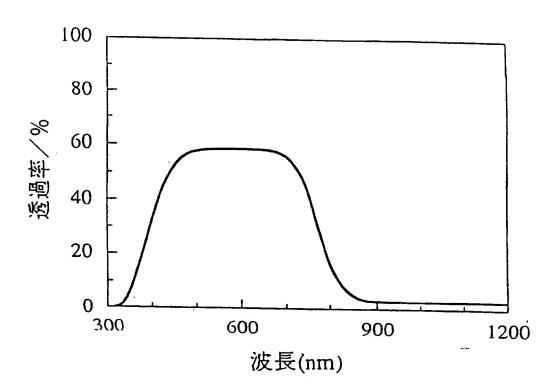
第2図



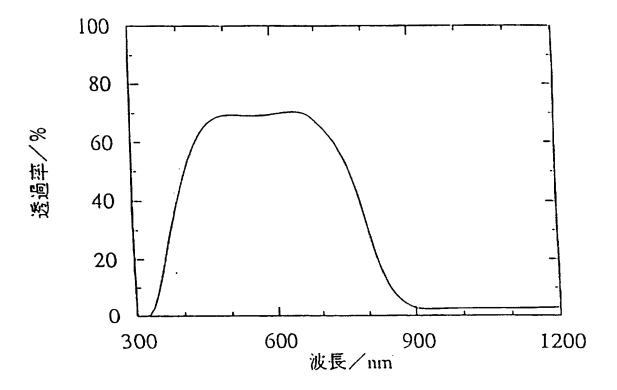
第3図



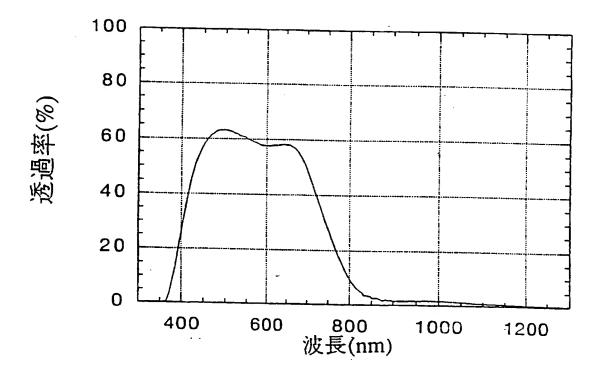
第 4 図



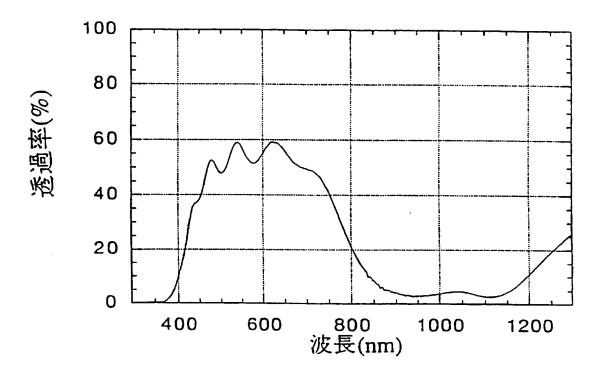
第5図



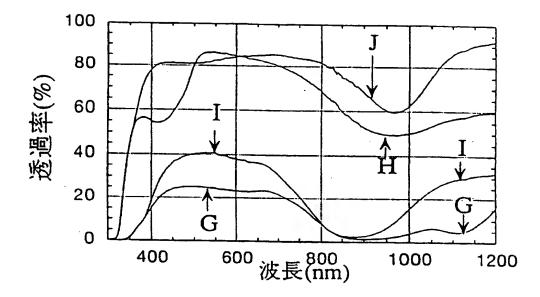
第6図



第7図



第8図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01341

A. CLA	SSIFICATION OF SUBJECT MATTER C16 B32B27/18, C08G63/66,	C08G63/688, C08L67/0	2, C08L101/00,
G02B5/22, F21V9/04, C08K5/45, C08K5/29 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC			
B. FIELDS SEARCHED			
Int.	C16 B32B27/18, C08G63/66, G02B5/22, F21V9/04, C0	C08G63/688, C08L67/0 08K5/45, C08K5/29	
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho Kokai Jitsuyo Shinan Koho Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1971 - 1996 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1994 - 1997			
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where ap		Relevant to claim No.
х	JP, 6-194517, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), July 15, 1994 (15. 07. 94), Column 1, lines 9 to 12, 31 to 37; column 2, lines 1 to 10; column 5, lines 38 to 49 (Family: none)		1, 2, 6, 7, 9, 10
A	JP, 6-200113, A (Nippon Zeo: July 19, 1994 (19. 07. 94), Column 1, lines 13 to 20 (F		1 - 10
Furth	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.	1
Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed being obvious to a person skilled in the document member of the same patent if			the art
i e	y 16, 1997 (16. 07. 97)	Date of mailing of the international se	
Name and mailing address of the ISA/		Authorized officer	
Japanese Patent Office			
Facsimile No. Telephone No.			
Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)			

国際出願番号 PCT/JP97/01341 国際調査報告 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) B32B27/18, C08G63/66, C08G63/688, C08L67/02, Int. Cl 6 CO8L101/00, GO2B5/22, F21V9/04, CO8K5/45, CO8K5/29 調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) B32B27/18, C08G63/66, C08G63/688, C08L67/02, C08L101/00, G02B5/22, F21V9/04, C08K5/45, C08K5/29 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 1926-1996年 日本国実用新案公報 1971-1996年 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案掲載公報 1994-1997年 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語) 関連すると認められる文献 関連する 引用文献の カテゴリー* 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 請求の範囲の番号 JP, 6-194517, A (三井東圧化学株式会社) 15. 7月. 1994 (1.5 1, 2, 6, 7, . 07. 94), 第1欄第9-12行, 第1欄第31-37行, 第2欄第1-10行 9, 10 ,第5欄第38-49行,(フアミリーなし) JP,6-200113,A(日本ゼオン株式会社)19.7月.1994(19. 1 - 10Α 07.94), 第1欄第13-20行(フアミリーなし) □ パテントファミリーに関する別紙を参照。 │ │ C欄の続きにも文献が列挙されている。 の日の後に公表された文献 * 引用文献のカテゴリー 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理 論の理解のために引用するもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたも 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「L」優先権主張に延義を提起する文献又は他の文献の発行 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 文献(理由を付す) 「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献 よって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 国際調査報告の発送日 国際調査を完了した日 29.07.9**7** 16.07.97 9633 国際調査機関の名称及びあて先 特許庁審査官(権限のある職員) 4 F 日本国特許庁(ISA/JP) 増田 亮子 ED. 郵便番号100

電話番号 03-3581-1101 内線 6470

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1992年7月)

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

THIS PAGE BLANK (USPTO)

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)